

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

Japanese Patent Laid-Open No. 59989/1976

Laid-open Date: May 25, 1976

Title of the Invention: Production Process of Crystalline
Polyvinylcyclohexane

Application No.: 49-133186

Date of filing: November 21, 1974

Applicant: Mitsui Petrochemical industries Co. Ltd.

Inventer: Nobuyuki TAKEDA (1)

Int.Cl.: C08F 10/14

Claims:

1. A process for producing a crystalline polyvinylcyclohexane, which comprises polymerizing vinylcyclohexane using a catalyst composed of a reaction product (A) of an organic aluminum compound with a hydroxyl group-containing organic compound represented by the general formula, $R(OH)_n$, in which R is a hydrocarbon group having no polar group and n is an integer of 1 or greater, or water and a titanium compound (B).



特 許 願 (1)

昭和49年11月21日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 発明の名称

結晶性ポリビニルクロヘキサンの製造方法

2. 発明者

住 所 山口県岩国市尾津町二丁目49番8号

氏 名 武 田 信 之 (外1名)

3. 特許出願人

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

名 称 (588) 三井石油化学工業株式会社

代 表 者 島 居 保 治

4. 代 理 人 〒100

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
三井石油化学工業株式会社内 特許部

氏 名 (7049) 山 口 和

電話 東京580-2019

明 細 書

1. 発明の名称

結晶性ポリビニルクロヘキサンの製造方法

② 2. 特許請求の範囲

有機アルミニウム化合物と一般式 $R(OH)_n$

(ただしRは極性基のない炭化水素基、nは1以上の整数)で表わされる水酸基含有有機化合物または水との反応物(A)およびチタン化合物(B)からなる触媒を用いてビニルクロヘキサンを重合させることを特徴とする結晶性ポリビニルクロヘキサンの製造方法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、結晶性ポリビニルクロヘキサンの製造方法に関する。

ポリビニルクロヘキサンは耐熱性および誘電性に優れ、耐熱絶縁材料、高周波用絶縁材料として有用である。結晶性ポリビニル

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-59989

④公開日 昭51.(1976)5.25

②特願昭 49-133186

②出願日 昭49.(1974)11.21

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

677P 45
7342 45

⑤ 日本分類

26(B)B31
26(B)A272.1

⑤ Int.C12

C08F 10/14
C08F 4/64

クロヘキサンは、通常のα-オレフィンの重合と同様、チーグラ重合によつて製造することができる。たとえば四塩化チタンや三塩化チタンの如きチタン化合物と、トリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウムモノハライドの如きアルキルアルミニウム化合物との混合触媒を用いて重合させる方法が公知である。しかしながら一般のα-オレフィンの重合と異なり、ビニルクロヘキサンの重合においては、単量体からエチリデンクロヘキサンへの異性化反応を伴ない、生成する異性体が触媒を不活性化するため、ポリマー収率が50%を超えないことが問題とされている(ソビエトプラステックズ 第4,7ページ,1967年)。

本発明者らは、単量体の異性化反応を抑制して高収率でポリマーを生成する方法について鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。すなわち本発明は、有機アルミニウム化合物と一般式 $R(OH)_n$ (ただしRは極性基のない炭化水素基、nは1以上の整数)で表わされる水

⑩ 酸基含有有機化合物または水との反応物(Ⅳ)およびチタン化合物(Ⅲ)からなる触媒を用いてビニルシクロヘキサンを重合させることを特徴とする結晶性ポリビニルシクロヘキサンの製造方法である。

⑪ 一般の α -オレフィンの重合において、チーグラ触媒にアルコール、フェノール、水などを加えることは公知である。しかしながらその場合においては、アルコール、フェノール、水などの添加によつて触媒活性が下がるのみならず、生成するポリマーの分子量も低下することが知られている。これに対し、本願においては化合物 $R(OH)_n$ を予め有機アルミニウム化合物と反応させたものを用いることによつて、ポリビニルシクロヘキサンの収量が著しく増加するのみならずその分子量も増大するという予想外の結果が得られたものである。

⑫ 本発明においてとくに重要なことは、水酸基含有化合物の選択とそれを有機アルミニウム化合物と予め反応させることの2点にある。さら

⑬ ミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリドなどのジアルキルアルミニウムモノハライド、ジエチルアルミニウムハイドライドのようなアルキルアルミニウムハイドライドが適しており、とくにトリアルキルアルミニウムがもつとも好ましい。

⑭ 水酸基含有有機化合物あるいは水は、有機アルミニウム化合物1モルに対し、0.2ないし0.8モル、とくに0.4ないし0.7モルの範囲で用いるのが好ましい。すなわち水酸基含有有機化合物あるいは水の添加量が前記範囲より少ないと重合活性の向上は僅かであり、またその使用量を過度に増やしていくと活性が低下するためである。

⑮ 本発明で用いるチタン化合物としては、ハロゲン化チタン、たとえば四塩化チタン、四臭化チタン、三塩化チタンが適しており、とくに三塩化チタンがもつとも好ましい。三塩化チタンは周知の如く四塩化チタンを種々の方法で還元

特開 昭51-59989(2)

に詳述すると前記 $R(OH)_n$ のRは活性基のない炭化水素基でなければならず、カルボキシ基やアミノ基等の他の活性基を有するものでは實際上効果は認められない。また $R(OH)_n$ または水をチタン化合物と反応させたり、チタン化合物と有機アルミニウム化合物の混合物に添加しても改良効果はほとんどない。

$R(OH)_n$ の具体例としては、メタノール、エタノール、1s9-プロパノール、n-ブタノール、1s3-ブタノール、s89-ブタノール、tert-ブタノール、n-オクタノール、n-ドデシルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、クロルエチルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノールなどのフェノール類を挙げることができる。

これら水酸基含有有機化合物あるいは水と反応させるべき有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアル

シタものが用いられる。

重合溶媒はとくに用いる必要はないが、反応に影響を及ぼさない不活性溶媒、たとえばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、灯油などの炭化水素を用いるのが好ましい。

チタン化合物の濃度は1ないし100ミリモル/l程度、また有機アルミニウム化合物はチタン化合物1モルに対して通常1ないし50モル、好ましくは1ないし10モルの範囲で用いる場合に重合活性が高い。

通常、重合温度は20ないし150℃、好ましくは50ないし100℃、また反応時間は3ないし20時間温度が一般的である。重合に当つて、有機アルミニウム化合物と $R(OH)_n$ または水との反応物、チタン化合物、単量体などの添加順序は任意であるが、一般には重合溶媒中にチタン化合物および有機アルミニウム化合物と $R(OH)_n$ または水との反応物を添加して触媒を調製し、しかる後ビニルシクロヘキサン

を加えて所定温度に一定時間保つ方法がとられる。反応終了後はメタノールなどを添加することによつて触媒を不活性化した後、分別することによつてポリマーを単離することができる。

④ 次に実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

⑤ n-ヘプタン 45 ml にトリイソブチルアルミニウム 22.5 ミリモルを溶解させ、更にイソブチルアルコール 11.25 ミリモルを加えて反応させた。次に n-ヘプタン 125 ml に TiCl_4 7.5 ミリモルを加えて攪拌しながら分散させ、これに上記の反応混合液を加えて触媒を調製した。更にビニルシクロヘキサン 80 ml を加えて 80℃ に昇温した後 7 時間反応させた。メタノールを加えて重合を停止したのち、80℃ で乾燥して粉末状ポリマーを 92% の収率で得た。四塩化炭素中 35℃ におけるポリマーの $[\eta]$ (dl/g) は 1.70、X 線回折でしらべた粉末状ポリマーの結晶化度は約 60% であった。

ヘキサン 80 ml を加えて 80℃ に昇温し、7 時間反応させた。メタノールを加えて重合を停止し、80℃ で乾燥して得られるポリマーの収率は 50%、 $[\eta]$ (dl/g) は 1.50 であった。

⑥ 比較例 3

n-ヘプタン 170 ml に TiCl_4 7.5 ミリモル、トリイソブチルアルミニウム 22.5 ミリモルを加えた後、イソブチルアルコール 11.25 ミリモルを加え触媒を調製した。その後、比較例 2 同様の重合を行つたところ、ポリマーの収率は 56%、 $[\eta]$ は 1.55 であった。

実施例 4 ~ 8

⑤ イソブチルアルコールの代りに n-ブタノール、tert-ブタノール、フェノール、水を使用した以外は実施例 1 と同様の方法で重合、後処理を行い、表 2 のような結果を得た。

実施例 2 ~ 3、比較例 1

トリイソブチルアルミニウムとイソブチルアルコールとの割合を表 1 記載のようににした以外は実施例 1 と同様の方法で重合、後処理を行い、表 1 のような結果を得た。

表 1

	$\frac{\text{Isob-C}_4\text{H}_9\text{OH}}{\text{AlEt}_3}$ モル比	ポリマー収率 (g)	
		(%)	(dl/g)
比較例 1	0	5.0	1.54
実施例 2	0.3	7.0	1.62
実施例 1	0.5	9.2	1.70
実施例 3	0.7	8.5	1.90

比較例 2

n-ヘプタン 170 ml に TiCl_4 7.5 ミリモルを加えて攪拌しながら分散させ、これにイソブチルアルコール 11.25 ミリモルを添加し、更にトリイソブチルアルミニウム 22.5 ミリモルを加えて触媒を調製した。次にビニルシクロ

表 2

	化合物	ポリマー収率 (g)	
		(%)	(dl/g)
実施例 4	n-ブタノール	8.3	1.78
5	tert-ブタノール	7.6	1.75
6	エチレングリコール	7.4	1.72
7	フェノール	7.9	1.78
8	水	8.6	2.06

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山口 和

特開 昭51-59989(4)

5. 添付書類目録

- | | |
|----------|-----|
| (1) 明細書 | 1 通 |
| (2) 委任状 | 1 通 |
| (3) 願書副本 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者

オオタケ ミツノ
広島県大竹市御園一丁目2番3号

マキ 横 ヒロシ 宏